修士論文

<u>基板上への単層カーボンナノチューブの合成と</u> <u>生成メカニズムの解明</u>

<u>通し番号 1-66 ページ完</u>

<u>平成 17 年 2 月 10 日提出</u>

指導教員 丸山 茂夫教授

<u>36151 枝村 理夫</u>

目次

第1章 序論

1.1	単層カーボンナノチューブ	5
1.2	単層カーボンナノチューブの合成方法	6
	1.2.1 アーク放電法	6
	1.2.2 レーザーオーブン 法	7
	1.2.3 触媒 CVD 法	7
1.3	単層カーボンナノチューブの立体構造	8
1.4	単層カーボンナノチューブの電子構造	10
1.5	単層カーボンナノチューブの応用	12
	1.5.1 光スイッチ	12
	1.5.2 電界放出ディスプレイ	12
1.6	研究の背景	13
1.7	研究の目的	13
第2章	実験方法	
2.1	触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成	15
	2.1.1 触媒 CVD 法の実験	15
2.2	触媒金属について	16
	2.2.1 触媒金属の担持方法	16
	2.2.2 ディップコート法の手順	16
	2.2.3 触媒金属の形態	18
2.3	CVD 装置	19
	2.3.1 CVD 実験装置	19
	2.3.2 レーザーによる光吸収の in situ 測定	21
2.4	ラマン分光法による分析	21
	2.4.1 ラマン分光法の原理	21
	2.4.2 共鳴ラマン効果	23
	2.4.3 分解能	23
	2.4.4 マイクロラマン分光装置	24
	2.4.5 単層カーボンナノチューブのラマン散乱	25
2.5	吸光分光法による分析	27
	2.5.1 吸光分光の原理	27
	2.5.2 吸光度	27
	2.5.3 分光光度計	28

2.6	走査型電子顕微鏡(SEM)のよる観察	29
	2.6.1 SEM の原理	29
	2.6.2 観察方法	30
第3章	結果と考察	
3.1	垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の合成	32
	3.1.1 キャリアガス(Ar/H2)を用いた実験	32
	3.1.2 キャリアガス(Ar/H2)なしの実験	33
	3.1.3 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜のラマンスペクトル	34
	3.1.4 反応時間の変化による単層カーボンナノチューブの形態変化	35
	3.1.5 吸光度と膜厚の関係	38
3.2	レーザーによる光吸収の in situ 測定	40
	3.2.1 In situ 測定について	40
	3.2.2 垂直配向単層カーボンナノチューブの焼失に関する実験	41
	3.2.3 ディップコーティングに関する実験	42
	3.2.4 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長のモデル	43
	3.2.5 単層カーボンナノチューブ膜生成反応の温度依存性	45
	3.2.6 モレキュラーシープを使用した実験	48
	3.2.7 エタノール脱水の有無による違い	49
	3.2.8 アレニウスプロット	50
	3.2.9 単層カーボンナノチューブ膜生成反応の圧力依存性	52
	3.2.10 吸光度と膜厚の関係(その2)	54
	3.2.11 触媒の失活について	56
第4章	結論	
4.1	結論	59
4.2	今後の課題	60
謝辞		61
参考文南	χ	62
付録		64

第1章 序論

単層カーボンナノチューブ

炭素の同素体として古くから知られているものには,sp³結合による三次元の立体構造をもつ ダイヤモンドと,sp²結合による二次元構造のグラファイト(黒鉛)がある.この他に第三の同素 体としてフラーレン C₆₀が 1983年に発見された.この C₆₀の発見以降,盛んにカーボンクラスタ ーの研究が行われるようになり,C₇₀,C₈₂といったサイズの異なるフラーレンや,フラーレンの 内部に金属原子を取り込んだ金属原子内包フラーレンといったものが次々に研究されていった.

一方,カーボンナノチューブは,1991年に飯島によりアーク放電法でフラーレンを合成する研究の過程で,黒鉛をアーク放電で蒸発させた後の陰極の堆積物中から発見された[1].その構造は, グラファイトの一層(いわゆるグラフェンシート)を円筒状に丸めた形状をしており,炭素の壁 が一層である単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotube,以下 SWNT)と,多層の もの(Multi-Walled carbon nanotube, MWNT)に大別される.初めに発見されたのは,中空の筒が 入れ子状に重なった構造をしている MWNTであり,さらに1993年に金属微粒子を混合した炭素 電極を用いたアーク放電実験により,SWNTが発見された[2].Fig.1.1に各種カーボンナノチュー ブの模式図を示す.SWNT は直径が 1nm 程度,長さが数µm 程度と非常に細長くそして小さい. このサイズは従来の炭素繊維よりも相当に細く,究極の炭素繊維であるとも考えられるが,炭素 繊維や MWNT にはない,その幾何構造に基づいた SWNT ならではの特異な性質を持つ.例えば, その構造的特徴に加えてグラフェンシートの巻き方によって電気的性質が変化し金属もしくは半



Fig.1.1 CG images of carbon nanotubes.

導体となることや,非常に機械的強度や熱伝導性が大きい,さらには非線形光学特性を持つことな どが挙げられる.

単層カーボンナノチューブの合成方法

SWNT の代表的な合成法としては、アーク放電法[3]、レーザーオーブン法[4]、そして触媒 CVD 法(Catalytic chemical vapor deposition, CCVD)[5-11]が挙げられる.歴史的に初めて SWNT の合成 がなされたのがアーク放電法であり、それに改良を加えて高純度の SWNT の大量合成を実現した のが、Smalley らにより開発されたレーザーオーブン法である.この方法は、高純度の SWNT を 得ることが出来る点で優れた手法であり、レーザーオーブン法を用いた SWNT 合成に関する研究 は数多く行われてきた.触媒 CVD 法に関しては、気相成長炭素繊維(Vapor-grown carbon fiber, VGCF)の製造法として実用化されている方法を改良して、MWNT の合成は実現していたが SWNT の合成は難しいと考えられていた.ところが、Smalley ら[5]が CO を炭素源とした触媒反応によっ て SWNT の合成も可能であることを示し、その後、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンな どの炭化水素の触媒分解による SWNT 生成が精力的に試みられている[6-11].ここで、SWNT 生 成の鍵となるのは金属触媒の微粒子化であり、アルミナ、シリカ、MgO やゼオライトに Fe/Co Ni/Co, Mo/Co などの金属や合金を担持させ、これらの粉末を用いることで数 nm 程度の金属微粒子が実 現でき、炭素源とこれらの触媒の組み合わせによって、相当に高い純度の SWNT 生成が可能とな ってきている[9-11].以下に、アーク放電法、レーザーオープン法、触媒 CVD 法について詳細を 述べる.

1.2.1 アーク放電法

アーク放電法で用いる実験装置を Fig. 1.2 に示す.電極として炭素棒を用い,二つの炭素棒間で アーク放電を発生させる.この時,炭素棒に微量の金属(Fe,Co,Ni,Rh,Pd,Pt,Y,La,Ce など)を含ませ,Arや He ガス雰囲気中でアーク放電を行うと,チャンバー内や陰極の炭素電極



Fig. 1.2 Experimental apparatus of arc-discharge technique.

に煤が生じ,それらの中に SWNT が含まれる.アーク放電により 3000~4000 に加熱された炭 素及び触媒金属が蒸発し,その後チャンバー内で冷却されていく過程で金属の触媒作用により SWNT が生成されると考えられる.また,触媒金属を選ぶことにより直径分布のピークの値を1.2 ~1.8nm の範囲で変化させることも可能である.アーク放電法による生成は生成量が比較的多い 半面,SWNT の純度が低い.

1.2.2 レーザーオーブン法

レーザーオープン法の実験装置を Fig. 1.3 に示す.Ar などのバッファーガスをゆっくり流しな がら,電気オープンで中央部の金属を微量(数 at%)含む炭素ロッド周辺を 1200 程度に加熱 する.そして炭素ロッドにレーザー照射すると,約 6000 近くにまで加熱され,炭素及び金属 を蒸発する.蒸発した炭素及び金属は Ar ガスの流れに乗りながら冷却され,その際金属の触媒作 用によって SWNT が生成される.SWNT は後方のロッド表面に付着する煤の中から得られる.ア ーク放電法と比較してレーザーオープン法は,生成条件を電気オープン温度,Ar ガス流速,触媒 種類などを制御して生成することが可能であり,SWNT の生成メカニズムを探る上で非常に有用 である.また特徴として SWNT の直径分布が狭いこと,ファンデルワールス力により数 100 本程 度が束状に集まりバンドルを形成していることなどが挙げられる.レーザーオープン法では,生 成物中の SWNT の収率を 60%近くまで高効率合成することが可能であるが,レーザーを用いる手 法であるためスケールアップは難しい.

1.2.3 触媒 CVD 法

一般的な触媒 CVD 法では,鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中(典型的には900 ~1000)に何らかの方法でとどめ,そこにメタンなどの原料ガスと Ar などのキャリアガスの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させてカーボンナノチューブを生成する.



Fig. 1.3 Experimental apparatus of laser-oven technique.

特に SWNT は金属触媒を微粒子状にしないと生成できないため,金属を微粒子状にして保つため に様々な方法が考案されているが,一般的には何らかの担体(ゼオライト、MgO、アルミナなど) 上に触媒金属を微粒子状態で担持(担体上に金属微粒子をのせること)するという方法が用いら れている.また,最近では気化させた触媒金属化合物と原料ガス、キャリアガスを同時に反応炉 に流し込むことで SWNT をするという方法も考案されている[5].この方法だと触媒担体が必要な いため連続的な SWNT 生成が可能であるが,生成した SWNT には数多くの触媒金属微粒子が付着 しているので,それを精製によって除去する必要がある.また,様々な実験パラメータがあるの で,これらを最適化するのに時間がかかるといった難点も挙げられる.

触媒 CVD 法の利点として,レーザーオーブン法やアーク放電法に比べて,比較的スケールア ップしやすいと言う点が挙げられる.しかし,生成された SWNT の質の面ではまだ他の生成法に は及ばず,また未精製の状態では生成した煤の中には MWNT や触媒金属,アモルファスカーボン なども SWNT とともに存在する場合が多い.

以上三つの生成方法について述べてきたが、工業レベルで実用化を進める上で、大量合成方法 の確立が不可欠である.しかし、アーク放電法やレーザーオープン法はスケールアップが難しく、 大量合成に使用するには適していない.そこで、本研究では、比較的スケールアップしやすく、 唯一低コストで大量合成可能な触媒 CVD 法を用いることした.

単層カーボンナノチューブの立体構造

グラフェンシートの炭素原子の6員環構造を Fig. 1.4 示す. SWNT の構造は,一枚のグラフェ



Fig.1.4 The unrolled honeycomb lattice of a SWNT (10, 5).

ンシートを筒状に丸めたものであり,直径、カイラル角(chiral angle:螺旋角度)及び螺旋方向(右 巻きか左巻きか)の3つのパラメータにより指定される.これらのうち SWNT の物理的性質にかか わるパラメータは,直径とカイラル角の二つのパラメータであり,これらを表現するためにカイ ラルベクトル C_hを導入する.カイラルベクトル C_h はチューブの円筒軸(チューブ軸)に垂直に 円筒面を一周するベクトルのことで,すなわち,展開面を元のチューブ状に丸めたときに等価な (重なる)二点(A 点と B 点)を結ぶベクトルである.今,点 A,点 B を重ねるようにグラフ ァイトシートをくるりと巻くとすると,2 次元六角格子の基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right)$,

$$\mathbf{a}_{2} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$$
を用いて,カイラルベクトル(chiral vector) $\mathbf{C}_{\mathbf{h}}$ が,
$$\mathbf{C}_{h} = n\mathbf{a}_{1} + m\mathbf{a}_{2} \equiv (n, m)$$
(1.1)

と表現できる.

但 し , $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42$)

このカイラリティで SWNT の構造は一義的に決定する .例えば ,SWNT の直径 d_r ,カイラル角 θ , SWNT の軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル (lattice vector) T は ,

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{1.2}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(\left|\theta\right| \le \frac{\pi}{6}\right) \tag{1.3}$$

$$\mathbf{T} = \frac{\left\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\right\}}{d_R}$$
(1.4)

$$\left|\boldsymbol{T}\right| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} \left|\boldsymbol{C}_h\right| \tag{1.5}$$

但し, d_R はnとmの最大公約数dを用いて

$$d_{R} = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases}$$
(1.6)

と,表現される.また,カイラルベクトル C_h と格子ベクトルTで囲まれる SWNTの1次元基本 セル内に含まれる炭素原子数2Nは

$$2N = 2\frac{|\boldsymbol{C}_{h} \times \boldsymbol{T}|}{|\boldsymbol{a}_{1} \times \boldsymbol{a}_{2}|}$$
(1.7)

カイラリティが (n,0)(=0°)の時ジグザグ型 (zigzag), (n,n)(=30°)の時,アームチェアー型 (armchair), その他の場合をカイラル型 (chiral)チューブと呼ぶ. Fig. 1.5 に 3 つの カイラリティの異なる SWNT の構造を示す.



Fig. 1.5 Three chirality types of SWNTs. (a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and chiral (10, 5)

単層カーボンナノチューブの電子構造

SWNT の電子構造は、グラファイトの電子構造に円筒形にした影響を考慮することで得られる。 グラファイトの電子構造はタイトバインディング近似と,グラファイトが周期構造を持つことか らブロホの定理を用いる.SWNT の電子構造において、物性に大きく関与するのはフェルミ準位 近傍の π バンド及び π^{*}バンドであり,これらはグラファイトの 2P_Z 結合由来であるので、単位格 子内の二つの炭素原子 A,B の 2P_Z 軌道を考慮する[12].

結果,グラファイトの π バンド及び π^* バンドのエネルギー分散関係 $E^{\pm}_{eraphile}(\mathbf{k})$ は

 $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})}$

但し ε_{2p} は $2P_Z$ 軌道のエネルギー, γ_0 は2炭素間の共鳴エネルギー, $\omega(\mathbf{k})$ は $\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\left|f(\mathbf{k})\right|^2} = \sqrt{\left|\exp\left(ik_x a/\sqrt{3}\right) + 2\exp\left(-ik_x a/2\sqrt{3}\right)\cos\left(k_y a/2\right)\right|^2}$

となる.ここで複号(±)は+が π^* バンド,-が π バンドに対応する. 更に SWNT の電子構造では、円筒形をしていることから周期境界条件が生じ取りうる $\mathbf{k}(k_x,k_y)$ に制限がつく.SWNT のエネルギー分散関係 $E^{\pm}_{\mu}(\mathbf{k})$ は, $E^{\pm}_{\mu}(\mathbf{k}) = E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})\left(k\frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1\right)$ 但し,

$$\left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad \mathcal{D} \mathcal{D} \mu = 1, \dots N\right) \tag{1.10}$$

但し,
$$\mathbf{b}_1 \ge \mathbf{b}_2$$
は
 $\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right) \frac{2\pi}{a}$
(1.11)

で, 定義される逆格子ベクトルであり, $\mathbf{K}_1 \ge \mathbf{K}_2$ は

 $\mathbf{K}_1 = \{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2\} / Nd_R$ 及び $\mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) / N$



Fig. 1.6 Part of the expanded Brillouin zone of carbon nanotube.

と表現される (Fig. 1.6). この結果得られる, SWNT の電子状態密度 (Density of State, DOS) にはヴァン ホープ特異点と呼ばれる状態密 度が非常に高い点が現れる.ベクトル $k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1$ が, K 点を通る場合 (カイラリテ イ (n,m)において (n-m)が3の倍数の場合) フェルミ準位でのエネルギーギャップが無く なり金属的電気伝導性を示し,K 点を通らない 場合 (n-mが3の倍数でない場合)は半導体 的電気伝導性を示す.例として Fig. 1.7 にカイ ラリティ(5,5)のアームチェアー型と(9,0), (8,0)のジグザグ型の SWNT の DOS を示す.

DOS を比較すると, n-m が 3 の倍数である金属 SWNT については, E=0 で状態密度が 0 ではない ことが分かる.SWNT の電気的特性はこの DOS によって説明される.それに対して,半導体であ る(8,0)の SWNT に関しては, E=0 で状態密度が 0 であり,バンドギャップが存在することが分 かる.DOS を調べることで,あるカイラリティの SWNT がどの程度のバンドギャップを持つのか を予測することが出来る.



Fig.1.7 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) (c) zigzag (8,0) SWNTs.

単層カーボンナノチューブの応用

1.1 で述べたように,SWNT の構造的特徴に加えて,その特異な物性を利用して様々な分野で の応用が期待されている.例えば,電子素子,平面ディスプレイなどのための電界放出電子源, 光学素子,走査型プローブ顕微鏡の探針,熱伝導素子,高強度材料,導電性複合材料などとして 利用するための応用研究が活発に行われている[13].ここでは,本研究と関係がある応用研究につ いて2つ紹介する.

1.5.1 光スイッチ

SWNT の物性の一つとして可飽和吸収効果を持つことが知られている[14-15].これは光学非線 形効果の一種で,強い光が当たるとキャリアがすべて励起され飽和してしまい透明体として働き, 吸光度が減少する効果である.SWNT は励起されたキャリアが元の準位にもどる緩和時間が短い という特徴を持つ.この性質を利用し,SWNT を用いた光スイッチを開発すれば,現在光通信で 行われている電気スイッチのように光信号から電気信号に変換する必要がなく,光信号のまま処 理することができるので大容量通信が可能となる.SWNT は赤外から紫外までの光を吸収するが, 共鳴波長を直径で制御することで,現在通信で使用されている 1.55 µm の波長を最も吸収する光 スイッチを開発することが可能である[15]

1.5.2

界放出ディスプレイ

固体表面に強い電場がかかると、電子を固体内に閉じこめている表面のポテンシャル障壁が低 くかつ薄くなり、電子がトンネル効果により真空中に放出される.この現象を電界放出という. このような強電界を実現するためには、先端を鋭くとがらせた金属針が通常用いられる.その針 に10⁷V/cmオーダーの電場を表面にかけると、先端に電場が集中し、必要とされる電界が得られ る.カーボンナノチューブは直径数 nm であり、高いアスペクト比を持つ先端が尖鋭な物質であ る.また機械的強度特性を持ち合わせているため、金属針に変わる電界放出のエミッター材料と して有利な物理化学的特性を兼ね備えている.また従来の電子源とは違い加熱をする必要がない ため、低エネルギーの電子源といえる.カーボンナノチューブを平面上に並べてディスプレイを 作れば、従来のものより薄く、省エネルギーなものを作ることができる.MWNT よりも SWNT を垂直配向させた方が電界放出特性が良いと考えられている[12]ので、本研究で合成した垂直配向 SWNT はこの応用に有望であると思われる.

研究の背景

SWNT についてはその物性や合成方法など様々な研究がなされてきた.大量合成方法の確立や デバイスへの応用など工業化に向けた研究も多数行われている.しかし,工業化へ向けての課題 も多く,直径やカイラリティ,配向の制御といった合成技術が求められている.また,デバイス に応用する際には,基板上に直接SWNTを合成する技術が必要になる.本研究室では,SWNTの 応用に向けてまず基板(Si,Quartz)上にランダムに配向したSWNTを合成することに成功し(Fig. 1.8),さらに基板上に垂直に配向したSWNTを合成するまでに至った(Fig. 1.9)[20].垂直配向 MWNTの合成に関する報告がいくつかなされてはいる[16-18]が,垂直配向SWNTの合成につい ては本研究以外には,ごく最近まで報告されていなかった[19].

研究の目的

本研究ではアルコール触媒 CVD 法によって, 垂直に配向させた SWNT を合成することに成功 した.この合成方法の生成メカニズムを解明すること有用であると考えられ, これを本研究の目 的とした.さらに, 生成メカニズムを解明した上で, いずれは大量合成に向け膜厚を厚くするこ とや, 膜厚を制御することを目標にしている.具体的な解明の手段として,反応時間の変化によ る SWNT 膜の形態の変化や,反応中のリアルタイムの吸光度を測定してその変化を追うことを試 みた.



Fig . 1.8 randomly aligned SWNTs



Fig. 1.9 Vertically aligned SWNTs

第2章 実験方法

2.1 触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成

2.1.1. 触媒 CVD 法の実験

触媒 CVD 法による実験パラメータは主に以下のようなものが挙げられる.

- ・ 触媒金属の種類 (Fe, Co, Mo など)
- ・ 触媒金属担体の種類(Zeolite, アルミナ, など)
- ・ 原料ガスの種類(炭化水素ガス,一酸化炭素,アルコール,など)
- ・ 反応温度(概ね 600 ~ 1000 あたり)
- キャリアガス(アルゴン、アルゴン水素など)の有無
- ・ 反応圧力

上記のように触媒 CVD 法では様々なパラメータが存在する.本研究では触媒金属として Mo と Co の合金,また原料ガスにエタノールを用いた[21].

2.1.2 アルコール触媒 CVD 法について

上で述べたように原料となる炭素源ガスとして主に炭化水素,CO,アルコールが用いられて いる.このうち,炭化水素を炭素源として用いると,その反応温度(800 ~1200)における炭化 水素自身の熱分解により、アモルファスカーボンが生成されやすい.また,炭素源として CO を 用いた HiPco 法と呼ばれる方法で SWNT を生成すると , 鉄などの触媒金属が生成物中に含まれる ので,SWNT だけを取り出すには精製する必要がある.しかも,CO というきわめた毒性の高い 物質を用いるため,大掛かりな実験設備が必要となるといった欠点がある.一方,炭素源として アルコールを用いると,アモルファスカーボン,MWNTやナノパーティクルなどの副生成物が存 在しない ,また従来の方法と比較して低温度で高純度 SWNTs を生成することができる ,といった 利点がある.炭素源としてエタノールを用いて SWNTs を合成した試料の TEM(透過型電子顕微 鏡)像を Fig. 2.1 に示す . この写真からも , SWNT が太さ約 10nm 程度のバンドルを形成し , それ 以外の副生成物が生成されていないことが分かる.従来知られている何れの方法においても精製 過程なしでこのような純粋な SWNTs を合成することはできておらず ,アルコールを炭素源とする 触媒 CVD 法が極めて有用な方法であることがわかる .アルコールを用いて ,低温高純度の SWNTs が合成可能となったのは、炭素源が有酸素分子であるため、触媒反応で放出される O ラジカルが , 比較的低温においても SWNTs 高純度合成の妨げとなるダングリングボンドを有するアモルファ スなどの炭素を効率的に除去するためと考えられる。低温度の条件で SWNTs が生成可能となると、 配線済み基板への SWNTs の直接合成など,デバイスへの SWNTs の応用範囲が一層広がる.



Fig. 2.1 TEM images of 'as-grown' samples synthesized by alcohol CCVD technique. A: low magnification. B: High magnification.

3 触媒金属について

2.2.1 触媒金属の担持方法

基板上に触媒金属の担持する方法としては,主にスピンコートなどのウェットプロセス[22]と スパッタや蒸着などのドライプロセス[23]がある.SWNTを生成するためには,触媒金属を数 nm の微粒子に保つ必要があるが,ドライプロセスの場合,反応温度まで加熱すると触媒金属が凝集 されやすく,直径が 10nm 以上となり MWNT が生成される要因となる.一方,スピンコートの場 合,Si 基板上へ SWNTを生成するには,触媒金属を担持する担体(アルミナ,シリカなど)が必 要になる場合が多く,これは SWNTをデバイスに応用する際などは,好ましくない物質になる. 本研究では,これらの問題を解決しうるディップコート法と呼ばれる方法を用いて基板上に SWNTを生成した.

2.2.2 ディップコート法の手順

ディップコート法はスパッタや蒸着などの装置は必要なく,安価で簡単な方法でできる.以下 にディップコート法の手順を示す.

- 手順
- 2) ビーカーにエタノール溶液と重量を量った酢酸モリブデン,酢酸コバルトを混ぜて,2時間

超音波分散にかけ溶かす

- 3) 予め空気中で 5 分間 500 で加熱し表面吸着物を取り除き清浄しておいた石英基板を,クリ ップで固定しこのエタノール溶液に浸す(Fig. 2.2)
- 4) 10 分間溶液に浸したら, 4cm/min の一定速度で基板を引き上げる
- 5) 引き上げた基板を空気中で 5 分間 400 で加熱し, 酢酸を分解し, 触媒金属を酸化させて安 定化させる
- 6) 最後に CVD 実験をする際に,実験装置に基板をセットし,真空に引き,反応温度まで昇温している間に,ArとH2の混合ガスを300sccm流し触媒金属を還元させる
 - 脚注
 - 酢酸モリブデンは空気中で保存すると変質するため,窒素雰囲気で保存する必要がある
 - 石英基板の洗浄は硫酸-過酸化水素混合用液での洗浄が理想
 - エタノール溶液 40g に対して,酢酸モリブデンは 8.9mg,酢酸コバルトは 16.9mg 溶かすと 0.01wt%になる
 - エタノールへの吸湿(による触媒溶液変質)を防ぐため,超音波分散をする際はビーカーの口をアルミホイルで覆う
 - 基板を引き上げる装置(ディップコーター)として,本研究ではペンレコーダーを改良したものを使用したが,一定速度で,速度が調節できるものであれば何でも良い(ステッピングモーターなど).
 - 触媒金属を安定な酸化物にすると長期保存が可能.ケースなどにいれて保存する場合は触 媒の載った面が触れないように気を付ける

上記では,モリブデンとコバルトをエタノール溶液に混合してディップコートした手順を示しているが,本研究ではモリブデンとコバルト別々のエタノール溶液を作り、モリブデンを先に ディップコートし次にコバルトをディップコートとした(つまり4,5の手順を繰り返す)実験 も行ったのでその結果を3.2.3 に示す.



Fig. 2.2 dip-coat method

部品名および薬品名	形式	製造元
電子天秤	GR-202	エー・アンド・ディー
バスソニケーター	3510J-DTH	大和科学
ビーカー	46 × 61 mm(50ml)	SIBATA
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所
温度コントローラ	AMF-C	アサヒ理化製作所
合成石英基板(光学研磨)	25 × 25 × 0.5 (mm)	フジトク
エタノール(脱水)	99.5% 有機合成用	和光純薬工業
酢酸モリブデン()ダイマー	$Mo(C_2H_3O_2)_2$	和光純薬工業
酢酸コバルト()四水和物	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	和光純薬工業

Table 2.1

2.2.3 触媒金属の形態

本研究で用いたディップコート法は,触媒金属を微粒子に保ち,かつ基板上に高密度で担持す ることができるので,SWNT を垂直に配向させることができる.ここでは,基板上の触媒金属の 形態や化学結合の状態などについて XPS の測定や TEM の観察[24]からわかった結果について簡単 に述べる.まず,Fig. 2.3 に反応の直前の還元された触媒金属の TEM 像を示す.この TEM 像から, 触媒金属が凝集せずに一様に分散されており,その直径がおよそ 1nm ~ 2nm で,その密度が $1.3 \times 10^{17} m^{-2}$ であると見積もることができる.また,結晶構造の格子間距離から,TEM 像から見 える表面の触媒金属は CoO であると考えられる.さらに XPS による詳しい分析から Fig. 2.4 のよ うなモデルを仮定することができる.まず,ディップコート後,空気中で 400 で基板を加熱す ると,酢酸コバルト,酢酸モリブデンが CoO, CoMoO_x,MoO₃に分解される.そして,真空 中で Ar/H₂を流しながら還元させてやると,CoMoO_xはそのままで,CoO,MoO₃がそれぞれ Co, MoO_y(y ≤ 2)に還元する.0.01wt%の濃度で混ぜた場合,Co と Mo の原子数の比はおよそ 2:1 とな



Fig. 2.3 TEM image of Co-Mo catalysts



Fig. 2.4 Morphology of Co-Mo catalysts

り, Coの方が過剰にあるので,余った Coが表面に析出して SWNT を生成させる触媒金属として 働く.一方, Moは, Coの下層に CoMoO_x, MoO_yを形成する.Coと CoMoO_xは相互作用が強 いので,表面にある Coが動いて凝集するのを防ぎ,よく分散された触媒微粒子を形成することが できる.つまり, Moは Coを安定化させ,高密度で微粒子上の Coを保つために重要な役割をし ている.

4 CVD 装置

2.3.1 CVD 実験装置

Fig. 2.5 に CVD の実験装置の図を示す.内径 26 mm,長さ 1 m の石英製ガラス管の中央部に電 気オープン(幅 30 cm×22 ゾーン)を置き,石英ガラス管を固定する.チャンバーはオイルフリ ーポンプと接続され,上流には,Ar とH₂(3%)を混合したガスボンベ及びエタノールの入ったフ ラスコが接続されている.Ar/H₂ガスはマスフローコントローラで流量を制御できる.エタノー ルの開閉バルブ付近の圧力を圧力ゲージで,石英ガラス管内の上流側の圧力をピラニー圧力計で 測定する.石英ガラス管の下流側は,微流量調整用のバルブ(小バルブ)と大バルブに接続して いて,さらにオイルフリーポンプへと接続する.電気炉の温度はデジタルプログラム調整計で制 御する.この調整計では,プログラムパターンを設定することができ,反応温度までの昇温時間 を決めることができる.また,2 つの電気炉それぞれに対して温度を制御することができるが, 本研究では2つの電気炉の温度は常に等しくなるように設定した.

次に実験の手順を説明する.まず,石英ガラス管内に触媒金属を担持した石英基板を置く.こ



Fig. 2.5 Experimental apparatus

のとき,基板は電気炉内の真ん中よりやや後ろ側に置く.これは,エタノールを流した時に,エ タノールが電気炉で十分予熱されるようにするためである.次に,真空ポンプで真空に引いたら, Ar/H₂混合ガスを流す.これは CVD チャンバー内に吸着した水分や有機物を除去し,清浄する ためである.数分から数十分流した後にバルプを閉じて,リークチェックというものを行う.こ のリークチェックというのは一旦真空に引いてから,すべてのバルプを閉じて,ピラニーの圧力 の上がり具合の時間を測ることである.CVD チャンバー内が吸着した分子で汚れていると,それ だけ分子の脱離が起こりやすく,圧力の上がり方は速い.なるべくリークを少なくするためには, 管内の清浄が必要なのである.第三章で詳しく触れるが,このリークの大きさが,SWNTの垂直 配向に大きな影響を与えることがわかった.さらに,予め基板を置かずに,一度石英ガラス管を 電気炉でベーキングするのも,吸着分子を除去する有効な手段である.

リークチェックが終わったら,電気炉で反応温度まで昇温する.この時,Ar/H₂ガスを,流 量が 300sccm,圧力が 40kPa になるように小バルブで調整しながら(大バルブは閉じたまま)流 して,触媒金属を還元させる.反応温度になったら,大バルブを開け,エタノールのバルブを開 けて,マノメーターを見ながらバルブでエタノールの圧力を調節し反応させる.反応させている ときに,エタノールとともにキャリアガスとしてAr/H₂ガスを流す場合と流さない場合がある. Ar/H₂を流す場合は,流量を 300sccm に保ったままにする.反応時間が経ったら,電気炉の電源

	14010 2.2	
部品名および薬品名	形式	製造元
石英ガラス管	30(外径)×1000 (mm)	東芝セラミックス
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC-W	アサヒ理化製作所
電気炉用熱電対	TYPE K Class 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調整計	ARF-30KC	チノー
サイリスタレギュレータ	JB-2020	チノー
マスフローコントローラ	SEC-E40	STEC
制御ユニット	PAC-D2	STEC
オイルフリー真空ポンプ	DVS-321 (CE 仕様)	ULVAC
フォアライントップ (粉塵トラップ)	OFI-200V	ULVAC
アナログピラニ真空計	GP-1S	ULVAC
ピラニ測定子	WP-01	ULVAC
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	ULVAC
丸底フラスコ	500 m l	SHIBATA
エタノール (99.5%)	99.5% 有機合成用	和光純薬工業
Ar H ₂ 標準ガス (H ₂ 3%)	H ₂ 3% (balance Ar)	高千穂化学工業

Table 2.2

を切り, Ar/H₂ガス 40sccm 流しながら冷やす.以上が,一連の CVD 実験の流れである.

2.3.2. レーザーによる光吸収の in situ 測定

Fig. 2.6 にレーザーによる in situ 測定をするため装置を示す.実験の手順は2.3.1.に述べた方法 と変わらないが,ここでは新たに CVD 反応中にレーザーを直接石英基板に当て,その吸光度の変 化をリアルタイムで測定することが可能である.488nmの青色レーザー光を,ミラーで反射させ て電気炉の穴を通って基板に当たるように調節する.基板を透過した光をディテクタで捉え,そ の光の強度をモニターする.透過した光の強度の変化から吸光度の変化を算出することができる.



Fig. 2.6 Experimental apparatus

	Table 2.3	
部品名	形式	製造元
Ar レーザー発振器(本体)	5490ASL-00	PATLEX Co.
Ar レーザー発振器(電源)	5405A-00	PATLEX Co.
ディテクタ	LM2-VIS	COHERENT
		COHERENT

5 ラマン分光法による分析

2.4.1 ラマン分光法の原理

固体物質に光が入射した時の応答は、入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で説明さ

れ,素励起の結果発生する散乱光を計測することによって,その固体の物性を知ることができる. ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり,試料内での目的の分子の存在を知ること ができる.またラマン散乱光の周波数の成分から形状について情報が得られる場合あり,分子形 状特定には有効である.ここでラマン分光光測定について簡単な原理を示す[25-27].

ラマン散乱とは振動運動している分子と光が相互作用して生じる現象である.入射光を物質に 照射すると,入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る.分子は始状態から高エネル ギー状態(仮想準位)へ励起され,すぐにエネルギーを光として放出し低エネルギー準位(終状態) に戻る.多くの場合,この始状態と終状態は同じ準位で,その時に放出する光をレイリー光と呼 ぶ.一方,終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもしくは低い場合がある.この際に散乱さ れる光がストークスラマン光及びアンチストークスラマン光である.

次にこの現象を古典的に解釈すると以下のようになる .ラマン効果は入射光によって分子の誘 起分極が起こることに基づいている.電場 E によって分子に誘起される双極子モーメントは

 $\mu = \alpha E$

のように表せる . 等方的な分子では , 分極率αはスカラー量であるが , 振動している分子では分 極率αは一定量ではなく分子内振動に起因し , 以下のように変動する .

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t \tag{2.2}$$

$$\mu = \alpha E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \tag{2.3}$$

と表される、よって双極子モーメントは

$$\mu = \left[\alpha_{\theta} + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t\right] E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \tag{2.4}$$

$$= \alpha_{\theta} E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t + \frac{1}{2} (\Delta \alpha) E^{\circ} \left[\cos 2\pi (v_0 + v_k) t + \cos 2\pi (v_0 - v_k) t \right]$$
(2.5)

と,表現される.

この式は、µが振動数%で変動する成分と振動数%±%で変動する成分があることを示している.周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の電磁波を放出する (電気双極子放射).つまり物質に入射光(周波数%)が照射された時、入射光と同じ周波数%の 散乱光(レイリー散乱)と周波数の異なる散乱光(ラマン散乱)が放出される.この式において、 第二項は反ストークス散乱(½+%)、第三項はストークス散乱(½-%)に対応し、ラマン散乱の 成分を表している.ただし、この式ではストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同 じになるが、実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ.散乱光の強度は、入射光とエネル ギーのやり取りをする始状態にいる分子数に比例する.あるエネルギー準位に分子が存在する確 率は、ボルツマン分布に従うと考えると、より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い.よ って、分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、分子がエネ ルギーの高い状態から低い状態に遭移するストークス散乱より起きる確率が高く、その為 散乱強度も強くなる、ラマン測定ではストークス散乱光を測定し、励起光との振動数差をラマン

2 1

(2.1)

シフト(cm⁻¹)と呼び, x 軸にラマンシフトを, y 軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトルと 言う.

2.4.2 共鳴ラマン効果

ラマン散乱の散乱強度 *S* は励起光源の強度 I,およびその振動数 v_0 を用いて $S = K(v_0 - v_{01})^4 |\alpha|^2 I$ (2.6)

- K: 比例定数
- い: 励起光の振動数
- I: 励起光の強度

と表すことが出来る.ここで, v₀₁及びαは,

$$v_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h}$$
(2.7)
$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$$
(2.8)

- *E*₀: 励起光入射前の分子のエネルギー準位
- *E*₁: 入射後のエネルギー準位
- *h*: プランク定数
- *e*: 電子の電荷
- *m*: 電子の質量
- *f_{ii}*: エネルギー準位 *E_i* と *E_i* 間の電子遷移の振動子強度
- *Veii*: エネルギー準位 *Ei* と *Ei* 間の電子遷移の振動数

で与えられる.共鳴ラマン効果とは,入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合,αの分母が 0に近づき,αの値は非常に大きな値となることで,ラマン散乱強度が非常に強くなる現象である (通常のラマン強度の約10⁶倍).よって共鳴ラマン効果において,用いるレーザー波長に依存し スペクトルが変化することに注意する必要がある.

2.4.3 分解能

分解能を厳密に定義することは難しいが,ここでは無限に鋭いスペクトルの入射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする.機械的スリット幅 S_m mmと光学的スリット幅 S_p cm⁻¹は分光器の線分散 d_a cm⁻¹ mm⁻¹で

 $S_p = d_{\tilde{v}} S_m$

(2.9)

と表現できる.更に線分散は,スペクトル中心波数 \tilde{v} cm⁻¹と分光器の波長線分散 d_{λ} nm mm⁻¹で, $d_{\tilde{v}} = \tilde{v}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7}$ (2.10) と,表される.ツェルニー ターナー型回折格子分光器の場合,波長線分散は,分光器のカメ ラ鏡焦点距離 f mm,回折格子の刻線数 N mm⁻¹,回折光次数 m で,

 $d_{\lambda} \sim \frac{10^{\circ}}{fNm}$

と近似的に求まる.これらから,計算される光学的スリット幅S, cm⁻¹を分解能の目安とする

(2.11)

2.4.4 マイクロラマン分光装置

マイクロラマン分光装置の概要を Fig. 2.7 に示す.Ar レーザーをカプラーで光ファイバーに導き顕微鏡の対物レンズを通過させサンプルステージ上のサンプルに入射する.サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の入射スリットまで導かれる.励起レーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出線を,散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去されている.途中にある励起レーザー光を反射させているダイクロイックミラーは少しでもラマン分光測定の効率を上げるため,レイリー光を十分反射しラマン散乱光を十分よく透過する特性を有するものである.そのため,バンドパスフィルター,ノッチフィルター同様,励起レーザーを代えた場合,このダイクロイックミラーも合わせて代えなければならない.マイクロラマン分光装置では励起レーザー光はレンズで集光されているため,そのスポットサイズは1 µm 程度と小さく位置あわせも顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながらできる為非常に小さなサンプルでもラマン分光測定が可能である.対物レンズの倍率は10倍,20倍,50倍,100倍がある.本研究では,通常50倍の対物レンズを用いたが,合成された SWNTの膜が厚い時は2.4.5 で述べる G-band のピークが低波数側へシフトしてしまうので10倍の対物レンズを用いて測定した.



Fig. 2.7 Micro-Raman spectroscope

部品名	形式	製造元			
システム生物顕微鏡	BX51	OLYMPUS			
中間鏡筒	U-AN360P	OLYMPUS			
COLOR CCD CAMERA	MS-330SCC	Moswell Co			
落射明・暗視野投光管	BX-RLA2	OLYMPUS			
バンドパスフィルター					
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology			
Holographic Supernotch Plus Filter	HSPF-488.0-1.0	Kaiser Optical Systems			
光ファイバー	ST200D-FV	三菱電線			

Table 2.4

2.4.5 単層カーボンナノチューブのラマン散乱

アルコール CCVD 法によって合成した SWNT の典型的なラマンスペクトルを Fig.2.8 に示す. ラマン活性な振動モードは既約表現で A_{1g} , E_{1g} 及び E_{2g} であり, SWNT には 15 または 16 個のラ マン活性モードであることが群論から知られている.SWNT のラマンスペクトルの特徴は, 1590 cm⁻¹付近の G-band と呼ばれる A_{1g} , E_{1g} 及び E_{2g} 振動成分が混合したピーク, 150~300 cm⁻¹程度 の領域に現れる Radial Breathing Mode (RBM) と呼ばれる A_{1g} 振動成分のピーク及び 1350 cm⁻¹付 近に現れる D-band の 3 つである.

1590 cm⁻¹ 付近の G-band は結晶質の炭素の存在を示すピークであり, SWNT やグラファイトに 対して現れる.G-band の低周波数側に位置する約 1560cm⁻¹ 付近にはグラファイトのラマンスペク

Fig. 2.8 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol at 800 °C.

トルでは現れないピークが存在する.これは SWNT が円筒構造を持つ事から生じたゾーンホール ディング効果によるピークである.1590 cm⁻¹付近の最も高いピークと約1560 cm⁻¹付近にピークを 確認できる場合は SWNT が生成されている可能性が高い.

1350 cm⁻¹ 付近に現れる D-band (defect band)はグラファイト面内の乱れおよび欠陥スペクトル に起因する.このピーク強度が大きい場合にはアモルファスカーボンや格子欠陥を多く持った単 層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブが存在していることを意味している. ラマン分光測定から単層カーボンナノチューブの収率を見積もる場合には G-band と D-band の強 度比 (G/D 比)を用いる.G-band 及び D-band の強度から単層カーボンナノチューブの絶対量を 見積もることは出来ないが,試料中の単層カーボンナノチューブの質や純度を比較することは可 能である.

200 cm⁻¹ 付近の RBM のピークは SWNT 特有のピークである. RBM のピークの波数は直径の 逆数に比例しており,基本的にカイラリティ(*n*, *m*)に依存しないことが分かっている. RBM のピ ークのラマンシフト値からおおよその SWNT の直径が予想可能である.これまで実験や理論計算 結果から,RBM のピークのラマンシフトとそれに対応する SWNT の直径の関係式がいくつか提 案されているが本研究では,ラマンシフト w cm⁻¹ と直径 *d* nm の関係式,

 $w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm})$

(2.12)

を用いて SWNT の直径を見積もることとする[27-29]. SWNT のラマンスペクトルは共鳴ラマ ン散乱であることから励起光波長によって現れる RBM ピークが変化することに注意が必要であ る.観測される RBM ピークが半導体 SWNT によるものか,金属 SWNT によるものであるのかと いった解釈には,Kataura plot が便利である[30].参考として,Fig.2.9 に本研究で用いた 488nm の 波長の励起レーザーのエネルギーを Kataura plot 上に青線で示した.Kataura plot により,そのエネ ルギーの励起レーザーを用いた場合に Kataura plot 上に表されている半導体及び金属 SWNT のう ち,おおよそどの程度の直径の SWNT が励起されて共鳴ラマン散乱を起こすかを予測することが

Fig. 2.9 kataura plot

出来る.また,上軸を直径のかわりに式(2.12)でラマンシフトとしてやると,直接ラマンスペクトルと比較することが出来るため非常に便利である.なお本研究では,青色の励起レーザーしか用いていないが,波長の異なるレーザーを用いれば,異なるカイラリティのSWNTが励起されるので,より厳密な直径の分布などが見積もることができる.

6 吸光分光法による分析

2.5.1 吸光分光の原理

原子や分子はそれぞれの構造に応じた電子のエネルギー準位構造をもっている.固体はたくさ んの原子が集まって出来ているが,特に結晶の場合には原子が規則正しく配置する.その結果, それぞれの原子のエネルギー準位に加えて周期的に配置しているという事情からバンド状に幅を 持ったエネルギー準位の価電子帯,エネルギーバンドを生じる.それらのエネルギー準位構造は 原子,分子,結晶の種類ごとにはっきりと決まっていて,原子や分子,結晶が光を吸収するのは それぞれのエネルギーの状態が変化することに起因している.すなわち,ある2つのエネルギー 状態間のエネルギーをに光のエネルギーが一致したとき,物質の状態はその光の吸収してある状 態から次の状態に遷移する.これが光の吸収の基本的な仕組みである.従って,特定の波長の光 を物質が吸収,放出することから,ある物質はその物質に固有の色や吸収スペクトルを持つこと になる.更に,上記の理由に加えて,物質固有のスペクトルを決めるもう一つの要因がある.実 際には電子はエネルギー準位間ならどこからどこへでも遷移できるわけではなく,特定の規則を 満たす準位間にのみ遷移が起こる.この規則のことを遷移則と呼ぶ.これらをまとめると,構造 と電子配置でエネルギー準位が決まり,遷移則がエネルギー準位間の可能な遷移を決め,スペク トルが決まる,ということになる.これらの仕組みにより物質が固有の光吸収スペクトルを持つ ことから物質に関する情報を得るのが光吸収分光法である.

2.5.2 吸光度(Absorbance)

光吸収分光における定量分析は,ランベルト=ベール(Lambert=Beer)の法則を基礎として行われる.ランベルト=ベールの法則によれば,濃度 C(mol/l),厚さb(cm)の均一な吸収層を 単色光が通過するとき,入射光の強度 I_0 と透過光の強度 I の間には $A = -\log(I/I_0) = \epsilon Cb$ (2.13)

の関係がある I/I_0 を透過率 (transmittance), A を吸光度 (absorbance) という . (mol⁻¹/cm⁻¹) は物質に固有な定数でモル吸収係数 (molar absorption coefficient) と呼ばれる . 光吸収スペクトル は,通常この吸光度 A を縦軸にとり,入射光波長もしくは入射光のエネルギーを横軸にとってプ ロットされる . Fig. 2.10 に分光光度計の光学系の図を示す.光源(重水素ランプまたはハロゲンランプ)からで た光が,第1・第2分光器回折格子により単色光に分光され,チョッパミラーによって,試料側 と対照側の2つに分割され検出部(ホトマルチプライヤまたは Pbs セル)に入る.試料側と対照 側を透過した光の強度比が上記の *I* / *I*₀ であるからこれを計測しながらモノクロメータを走査して 光の波長に対して検出器からの信号を記録し吸収スペクトルを得る.本研究では,波長が 200nm~2500nm で,分解能が2nm の吸収スペクトルを測定した.

形式	製造元
UV-3150	島津製作所
	形式 UV-3150

Fig. 2.10 Schematic of absorption spectrophotometer

Table 2.5

7 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

2.6.1 SEM の原理

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、一部 は試料構成原子を励起こしたり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す.走査型電子顕微 鏡(Scanning Electron Microscope)では、これらの発生信号のうち主にサンプル表面付近(~10 nm) で発生した二次電子(通常 50 eV 以下程度)を用いる[31].二次電子の特徴としては、

- 低加速電圧,低照射電流でも発生効率が高い.(サンプルへのダメージを抑えられる)
- 焦点深度が深い.(立体的な構造の観察が可能)
- 空間分解能が高い.(高倍率を得ることが出来る)

Fig. 2.11 に SEM の原理を示す. 試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみ が真空中に飛び出し,検出器によって発生された電界によって集められ,像を作り出す. SEM の 像のコントラスト,つまり二次電子の発生量は,入射電子の入射角,表面形状(凹凸)及び構成 原子の平均原子番号の違いによって決まる.一般に平たい表面より,傾斜を持ち尖った凸部分の 方が発生量が大きく,また原子番号の大きい原子の方が二次電子を発生しやすい.

加速電圧を上げていくと二次電子発生量は単調に増加していく.しかし,入射電子の進入深度 が深くなり,表面で検出される二次電子量が減り極大値を持つことがあり,更にサンプルへのダ メージも大きくなる.また,サンプルへのダメージを減らす方法としては,チャージアップしや すいサンプルに対しては真空度を悪くしてチャージアップを防いだり,熱伝達率が低く昇温によ ってダメージを受けるサンプルに対しては照射電流量を下げたりする必要がある.SEM 観察は物 質の表面散乱した電子を検出しているため3次元構造が観察できる.また作成した試料が導電性 のある試料であれば処理を施さなくても直接試料を観察できるので,作成直後の状態を維持した まま物質構造が観察できるところが特徴である.

Fig. 2.11 SEM principle.

Fig. 2.12 SEM image of SWNT

2.6.2 観察方法

今回 SEM の観察には,電源開発株式会社茅ヶ崎研究所所有の HITACHI S-4700 を使用した. 絶縁体である石英基板の上に合成した SWNT のサンプルを観察するため,金属プレートの上にカ ーボンペーストを塗り,これに合成した基板の切れ端を乗せ固定し,さらにこれを導電性両面テ ープにより試料台に固定させる.また,垂直配向した SWNT の断面を観察する際は,基板の切れ 端を金属プレートに対して垂直に立つように固定した.加速電圧は1.0 kV,倍率は数千倍から数 万倍で観察を行った.Fig. 2.12 に基板上に垂直に配向させた SWNT の SEM 像を示す.

TD 1 1	1	0	^
Tah	P	·)	6
Iau	UU.	4.	0

部品名	形式	製造元
走查型電子顕微鏡	S-4700	日立

第3章 結果と考察

3.1 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の合成

3.1.1 キャリアガス(Ar/H₂)を用いた実験

反応中にエタノールのガスとともに Ar/H2 をキャリアガスとして流すと , SWNTs が垂直に配 向することがわかった . Fig. 3.1 に反応温度 800 , エタノールの圧力が 10Torr で反応時間が 10 分のときの試料の断面の SEM 像を示す.SEM の観察から,SWNT 膜の厚さがおよそ 2µm で, SWNTの束(バンドル)が複雑に絡み合いながら垂直に成長していることがわかる.SWNTが垂 直に配向するには, SWNT が高密度に生成する必要がある. SWNTs のバンドルが高密度に生成さ れると,周りのバンドルが邪魔となり横方向には伸びずに,垂直方向に伸びると考えられる.Fig. 3.2 に垂直配向した SWNTs の TEM 像を示す. TEM の観察から, SWNTs 以外のアモルファスカー ボンや MWNT などの副生成物が存在していなくて,極めて高純度であることがわかる.また, SWNTs のバンドルの中に, 直径が 2~3nm の触媒金属微粒子が含まれているが, これはコバルト のカーバイド(Co₂C)であると考えられる. 垂直配向 SWNTs を合成する以前は Ar/H2を流さずに実 験を行っていて , Fig. 3.3 に示すようにランダムな配向の SWNTs を合成していた . ランダム配向 するか垂直配向にするかの違いは,生成される SWNTsの密度の差であると考えられる.つまり, ランダム配向の時は,SWNTsの密度が垂直配向の時よりも低く,横方向にも伸びる余地が有るの である.密度が低くなる原因は,触媒金属の失活にあると考えられる.ランダム配向の場合,Ar/H2 を流していないので , エタノールの反応を開始した直後から , CVD チャンバー内に存在している 酸素原子により触媒金属が酸化され,活性度が小さくなり,反応の初期段階で失活してしまう. 失活してしまうと,本来触媒金属が SWNT s を析出しなくなり,その結果 SWNT の密度が小さく なる.逆に,反応中に Ar/H₂を流しすと,H₂の還元作用により,触媒金属の酸化を抑えることが でき,反応の初期段階において活性度を保つことができる.以上のことから,SWNTsを垂直配向

Fig. 3.1 SEM micrograph of vertically aligned SWNT bundles

Fig. 3.2 TEM image of vertically aligned SWNT bundles

Fig. 3.3 SEM image of randomly aligned SWNT bundles

Fig. 3.4 SEM image of vertically aligned SWNT without flowing Ar/H₂ bundles

させるには2つの条件が必要となることが分かる.一つは,直径1~2nmの触媒金属微粒子を基板 上へ高密度に担持することであり,二つ目は触媒金属の活性をうまく保つことである.この2つ の条件を同時に満たさない限り垂直配向SWNTsを合成することは難しいと考えられる.

3.1.2 キャリアガス(Ar/H₂)なしの実験

3.1.1 で述べたとおり以前の実験では,反応中に Ar/H2を流さないと SWNTs が垂直配向しなか ったが,今回 Ar/H2を流さないでも,垂直配向 SWNT 膜が合成されることがわかった. Fig. 3.4 に 反応温度 800 ,反応時間 10 分,エタノールの圧力が 10Torr の条件の時の SEM 像を示す .Fig. 3.1 と同様に SWNTs が垂直配向し, 膜の厚さがおよそ 2.3 µm であることがわかる.また, 電子天秤 から合成された SWNTs の重量を求め, すべての SWNTs が(14,14)のカイラリティであると仮定す ると, SWNTsの密度はおよそ 0.85 × 10¹⁶ [m⁻²]であると見積もることができる.これは,触媒金属 の密度に比べて一桁小さい.ランダム配向しかしなかった場合と,今回の実験で垂直配向した場 合との大きな違いは, CVD チャンバー内の汚れの度合いであると考えられる. つまり, これまで ランダム配向しかできなかったのは CVD チャンバー内が汚れていて、チャンバー内に触媒金属の 失活の原因となる水分や酸素分子, 有機物などが多く吸着していたからだと思われる. 一方, SWNTs が垂直配向した時は, CVD チャンバー内の吸着分子がこれまでよりも少なく, チャンバ ー内がきれいに保たれていて触媒金属の失活が抑えられる.これにより , Ar/H2 を流したときと 同様に,エタノールを反応させる際に触媒金属の活性が保たれていると考えられる.具体的にど れくらい CVD チャンバー内がきれいに保たれているのかを知る目安として,2.3.1 で触れたよう に実験の前にリークチェックを行っている.これまではピラニー圧力計で 5Pa から 10Pa まで上が る時間が 5 分以下であったのに対して,今回 Ar/H₂流さずに SWNTs が垂直配向した場合は, 2Pa から 5Pa まで上がる時間が 5 分以上であった. 圧力の上がり方が鈍いということは, CVD チャン

バー内に吸着している分子の脱離が少なくて, チャンバー内がきれいに保たれているということ である.また, CVD チャンバー内をきれいに保ったまま Ar/H2を流した場合は, 触媒金属が酸化 されていないため, H2 が直接触媒金属に吸着されやすくなり, SWNTs の成長の妨げとなる.結局 触媒の活性は Ar/H2 を流していない場合とそれほど変わらない.

本研究では、リークが大きい場合は、Ar/H2を流して CVD チャンバー内の吸着分子を飛ばして、 清浄にしてから実験を行なった.Ar/H2を流してもリークが大きい時は、吸着分子が原因ではなく て、石英管と配管との接続部分から空気が漏れている可能性が高いので、接続の状態を確かめる 必要がある、リークチェックで 2Pa から 5Pa まで上がる時間が最低でも5分以上あることを確か め、CVD チャンバー内を清浄にして、特別な場合の除き Ar/H2を流さずにから実験を行なった.

3.1.3 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜のラマンスペクトル

Fig. 3.5 にランダム配向した SWNTs と垂直配向した SWNTs それぞれのラマンスペクトルを示 す.G-band とD-band のピークを示した右図から G/D 比を見積もるとランダムのときも垂直配向 の時もおよそ 25~30 ぐらいで高純度であり,違いはほとんど見受けられない.一方,左図の RBM のピークではランダムと垂直配向で違いが見られた.RBM のピークから直径分布を見積もると, 垂直配向している場合はおよそ 0.8nm から 2nm 以上の幅広い直径分布を持っているが,ランダム 配向の場合は垂直配向の場合よりも直径分布が狭いことが分かる.実際垂直配向の場合は,TEM 像から直接直径分布を測定すると 0.8~3.0nm である.さらに,180 cm⁻¹付近と 145 cm⁻¹付近に描い た点線は垂直配向に特徴的なピークを表す[32].これらのピークは,SWNT の軸に対して垂直な

Fig. 3.5 raman spectra of vertically aligned and random SWNT films

偏光を入射させた際に現れるピークであり,これらのピークが現るということは SWNTの試料が 垂直に配向していることを示しているため,ラマンスペクトルから簡単にその試料が垂直配向し ているかどうかを判断することができる.

3.1.4 反応時間の変化による単層カーボンナノチューブの形態変化

ここでは反応時間を変化させていった時に,それぞれの反応時間において SWNT の形態がど のように変化していくかを探るため,SEM による観察を行った.実験条件は反応温度が800 で, エタノールの圧力は10Torrとした.Fig. 3.6 に反応時間をそれぞれ15秒,30秒,1分,3分,10 分,30分と変えていったときのSEM 像を示す.反応時間が15秒の時には膜の厚さにややばらつ きがあり,きれいに配向はしていないものの,すでに垂直配向の形態をとっていることがわかる. ここから30秒,1分,3分,10分と反応時間が増すとともに,膜の厚さが厚くなり,また配向が 良くなっていくことが分かる.また,10分前後において触媒の失活により,反応が鈍り,膜の厚 さの成長速度が落ちてきているのがわかる反応時間が10分のときの膜の厚さは4µmを超えた. しかし,反応時間が10分を超え30分になると,今度は膜の厚さが若干薄くなってしまう.この 傾向は,反応時間が100分の場合にも見られ,膜の厚さは約3.5µmになった.リークの時間など の違いなどの実験条件の違いによる誤差が多少あるとは考えられるが,再現性があるので信頼性 のある結果だと思われる.

膜の厚さが減ったのは,SWNT が焼失していたためと思われる.これは,CVD チャンバー内 に存在する酸素原子が原因であると考えられる.リークがある程度ある場合は,チャンバー内に 存在する酸素原子により,一定の割合でSWNTsが焼失していく.この焼失の速度よりも,成長速 度が遅くなると膜の厚さが減少する.後で述べるが,さらにリークが小さくすると,反応時間が 30分過ぎても膜の厚さの減少は見られなかったので,SWNTの焼失が抑えられていることがわか った.

Fig.3.7 にそれぞれの反応時間におけるラマンスペクトルを示す.G/D はどの試料においてもほ とんど変わらない. 左図において,どの反応時間においても垂直配向に特徴的なピークである 180 cm⁻¹のピークが立っていることが分かる.さらに 15 秒と 10 分に関して詳しく見ると,15 秒 のときの方が若干 180 cm⁻¹のピークが他のピークと比べて相対的に小さくなっていることが分か る. このことから,15 秒に関しては,10 分の時よりも配向性が良くないといえる.

Fig. 3.6 Time-progressive growth observation by SEM

Fig. 3.7 Time-progressive Raman spectra

以上のことから Fig. 3.8 のようなモデルが推測できる.触媒金属の活性は,反応時間が経つと 共に急激に小さくなっていき,反応時間が10分を超えるとほとんどなくなってしまう.反応中で はそれと同時に,CVD チャンバー内に存在する酸素原子によって,一定の割合でSWNTの焼失が 起こっている.このため見かけの成長速度は,SWNTの成長速度からSWNTの焼失の速度を引い た値となる.SWNTの成長速度が小さくなり焼失速度より小さくなると,見かけの速度がマイナ ス,つまり膜の厚さが減少する方向になる.また,チャンバー内が清浄されていて,チャンバー 内の酸素原子が少なくなるほど,SWNTの焼失速度は0に近づいていく.

Fig. 3.8 Proposed SWNT film growth model

3.1.5 吸光度と膜厚の関係

次に反応時間を変えていったときの、それぞれの時間における吸光スペクトルを測定した結果 を Fig. 3.9 に示す.吸光度の大きさは違うものの、どの時間においてもそのスペクトルは同様な変 化を示す.15 秒,30 秒と反応時間が増すとともに、吸光度が大きくなり、反応時間が10 分のと きに最大となることがわかる.逆に30分、100分と時間が経つと、吸光度は小さくなる.Fig.3.10 に、SEM から測定した SWNT 膜の厚さと、488nm と 633nm における吸光度の大きさの関係を示 す.横軸は反応時間を表す.このグラフから、膜の厚さと吸光度には相関関係があることがみて とれる.さらに、Fib.3.11 において、グラフを横軸に488nm における吸光度をとり、縦軸に膜の 厚さをとるように直すと、この2 つはおよそ比例の関係があることがわかった.これから、吸光 度に0.6をかけるとおおよその膜の厚さを推定することができる、実験では基板の両面から、SWNT 膜が合成されるので、本来であるならば両面合わせた膜の厚さを考えなければならないが、ここ では、両面から同じ厚さの SWNT 膜が合成されるとし、ここでは片面の厚さだけを考えることに する.

次の実験では,吸光度の測定から SWNT 膜の厚さを推定できるので,488nm のレーザーを反応中に直接基板に当て,リアルタイムで基板の吸光度の変化を測定し,基板上合成される SWNT の成長曲線を得ることを目的とした.

Fig. 3.9 Time-progressive Absorption (a) wavelength (b) energy

Fig. 3.10 relation between absorbance at 488nm and film

thickness measured by SEM

Fig. 3.11 Relation between absorbance and film thickness

4 レーザーによる光吸収の in situ 測定

3.2.1 In situ 測定について

垂直配向 SWNT の成長曲線を得るために,488nm のレーザーを基板に当て,反応中のリアル タイムの吸光度を測定した.電気炉の中央にある穴からレーザーを通すため,基板は電気炉の中 央に置かなければならない.電気炉の中央付近はカンタル線が通っていないので,後方に置いた ときに比べて若干温度が低いと思われるが,電気炉の複数の場所に基板を置いて場所による SWNT の膜の成長の違いを調べた結果,場所による有意な差は見られなかったので,温度の変化 による影響は無視できる Fig.3.12 にディテクタで測った透過光の強度の変化を示し,Fig.3.13 は, その結果から 2.5.2 に示した式を用いて吸光度を求めたグラフである.この時の実験条件は,反応 温度 800 ,エタノールの圧力は 10Torr,反応時間は 30 分であり,リークチェックでは 2Pa から 5Pa まで 40 分あった.測定された吸光度からおよその SWNT 膜の厚さを推定できるので,リアル タイムの吸光度を測定しながら,10 μ m 程度までの任意の膜の厚さを制御することができる.

この実験では,反応時間が10分以降経つと吸光度はほとんど変化しなくなり,膜の成長が止まっているように見えるが,Fig.3.13のSEM像で見られたような膜厚の減少は見られないので, この実験では酸素原子によるSWNTの焼失の割合は少ないと考えられる.次では,本当にSWNTの焼失が起きているのか,またどれほどの割合で焼失していくのか検証する実験を行った.

Fig. 3.12 Intensity vs. CVD time

Fig. 3.13 Growth curve

3.2.2 垂直配向単層カーボンナノチューブの焼失に関する実験

Fig. 3.14 に CVD チャンバ内の吸着分子などによるリークが少ない(低リーク)場合とリーク が大きい(高リーク)の場合の吸光度の変化を示す.低リークの場合は,リークチェックで 2Pa から 5Pa まで時間が 20 分で,高リークの場合は4 分であった.低リークの場合,エタノールを流 してから 30 分後にエタノールを止めて真空に引いたところ,吸光度はほとんど変化しなかった. このことから,低リークの場合は,CVD チャンバー内に存在する酸素原子による SWNT の焼失は ほとんど無視できると考えてよい.一方,高リークの場合,エタノールを流してから 15 分後にエ タノールを止めて真空に引いたところ,吸光度が徐々に小さくなっていくことが確認された.高 リークの場合は,酸素原子による SWNT の焼失が起こっていると考えられる.実際に検証はして いないが,おそらくリークが大きくなるにつれて,吸光度が減少する割合も大きくなると思われ る.以後の in situ 測定では,SWNT の焼失による影響を無視するため,低リークで実験を行った.

Fig. 3.14 Evidence of burning of SWNT film

3.1 の実験では 2.2 のディップコーティング法の説明通り, Mo と Co の混合溶液を用いた.こ のディップコーティング法では, Mo が Co の下地となって Co を安定化させる働きをしていると したので,今回はディップコートを2段階に分け,Moをまずディップコートし,次にCoをディ ップコートした基板について実験を行った.Fig. 3.15 に Mo と Co の混合溶液をディップコートし た基板と,2 段階に分けてディップコートした基板を,一括で同じ実験条件下で行なった時のそ れぞれの試料の吸収スペクトルを示す、横軸はエネルギー、縦軸は吸光度の強度を表す、実験条 件は,反応温度 800 ,エタノールの圧力は 10Torr,反応時間は 10 分で行った.4.5eV のピーク は SWNT 軸に対して平行な双極子吸収に由来し, 5.2eV のピークは SWNT 軸に対して垂直な吸収 挙動を示している[33]. つまり, SWNT が垂直に配向していれば 5.2eV のピークが立ち, ランダム な SWNT が合成されると 4.5eV のピークが支配的になる.ラマンスペクトルと同様に,これらの ピークから SWNT が垂直に配向しているか判断できる.2 段階に分けてディップコートした基板 は、5.2evのピークが支配的なので垂直配向していると考えられ、一方混合溶液にディップコート した基板は,4.5eVと5.2evのピーク両方が立っているので,この基板は垂直配向とランダム配向 が混在していると考えられる.また,吸光度の強度は,2 段階に分けてディップコートした方が 大きいので,この方が膜が厚いといえる.この実験では2つの方法の間ではっきりとした違いが 見られたが ,何回か実験した中では違いがはっきりと現れないで ,吸光度が同程度の時もあった . しかし,2段階に分けてディップコートした基板が,混合溶液にディップコートした基板よりも

Fig. 3.15 Evidence of better film alignment for modified dip-coat method

吸光度が違いが分かるほど小さくなることはなかったので,2 段階に分けて行なう方法は有益で あると考えられる.よって,以後の実験ではこの方法でディップコートした基板を用いて実験を 行なった.

3.2.4 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長のモデル

実験で得られた成長曲線から,成長速度が急速に失速していくことがわかる.これは,なんらかの形で触媒が失活していくからだと考えられる.以下では,垂直配向 SWNT 膜の成長曲線を, 触媒の失活を考慮したモデルで表した.モデルを構築する前提として以下のことを仮定した.

- 実験はすべてリークが少ない条件で行われているので、酸素原子による SWNT の焼失は無 視する
- ・ 触媒金属からのアモルファスカーボンや MWNT の生成はなく, すべて SWNT であるとする
- 反応の初期段階からすでに SWNT は垂直配向形態を形成しており,時間による形態の変化 は無視し,モル吸収係数 *ε*[m²/mol]は一定である
- SEM 像で見る SWNT の膜の厚さは 10 µ m 程度であるので,エタノールの拡散が SWNT の
 膜により制限される影響は無視する

時刻 *t*における触媒の活性度を $\eta(t) [mol/m^2s]$ で表し, $\eta(0) = \eta_0$ とする.これは, $1m^2$ に存在 する触媒が単位時間に C 原子を SWNT として析出する能力を表す.時刻 *t* において $1m^2$ に SWNT として生成されている C 原子のモル数を $M[mol/m^2]$ とすると

$$\frac{dM}{dt} = \eta \tag{3.1}$$

と表せる.また単位時間当たりの η の低下が,その時間当たりに分解したエタノール分子数に比例するとして,その係数を失活定数 $\kappa[s^{-1}]$ (κ の逆数は時定数 τ)とすると

$$-\frac{d\eta}{dt} = \kappa \frac{dM}{dt} = \kappa \eta \tag{3.2}$$

と表せる.これを解くと

$$M = \frac{\eta_0}{\kappa} \{1 - \exp(-\kappa t)\}$$
(3.3)

となる .よって ,*t* のとき CVD による総分解モル数 M_{∞} は $\eta_0 \tau [\text{mol/m}^2]$ となる .吸光度 *A* は , モル吸収係数 $\varepsilon [\text{m}^2 / \text{mol}]$, 吸収種のモル濃度[*J*] [mol/m³] , 試料の厚さ *l*[m]を用いて次のように表される .

$$\mathbf{A} = \varepsilon \cdot \left[\mathbf{J} \right] \cdot \mathbf{l} = \varepsilon \frac{\eta_0}{\kappa} \left\{ \mathbf{l} - \exp(-\kappa t) \right\}$$
(3.4)

SWNT の密度から,垂直配向 SWNT 膜の単位面積・単位膜厚あたりの C モル数[J]は 3.0×10^3 $[mol/m^3]$ であると求められる.これを用いて求められる最終的な膜の厚さ $l_{\infty}[m]$ は

$$l_{\infty} = 3.3 \times 10^{-4} \eta_0 \tau \tag{3.5}$$

Fig. 3.16 Growth curve and fitting curve

である.また, $\varepsilon \cdot [J] \cdot [m^{-1}]$ は単位膜あたりの吸光度を表しているので,実験から見積もられた値から 488nm におけるモル吸収係数 ε はおよそ 28.0[m²·mol]となる.よって,吸光度 *A* は

$$A = 28.0 \times \frac{\eta_0}{\kappa} \{1 - \exp(-\kappa t)\}$$
(3.6)

となる.これから,成長曲線は初期触媒活性 $\eta_0 [mol/m^2]$ と失活定数 $\kappa[s^{-1}]$,二つのパラメータのみで表せることがわかる.Fig. 3.13 で用いた実際の成長曲線と本モデルとの比較をFig. 3.16 に示す.成長曲線と本モデルによるフィッティングがよく一致していることが分かる.このフィッティングによれば, η_0 の大きさは $9.2 \times 10^{-4} [mol/m^2s]$ であり, κ の大きさは $5.15 \times 10^{-3} [s^{-1}]$ である.以上のことから,実験条件(温度,圧力など)を変化させて,この二つのパラメータがどのように変化をするのかを検証する実験を行なった.

Fig. 3.17 に反応温度を 825 ,800 ,775 ,750 に変化させた一連の実験の成長曲線とフィ テッィングのグラフを示す.なるべくリークなどの実験条件を同じにするために,続けて実験を 行なった.フィッティングは,2つのパラメータを適当に値を定めて,うまく実験結果と一致す るまで値を変えていった.800 では,滑らかな成長曲線を描いていないので,フィッティングす ることは難しいが、反応初期と反応の最終段階で一致するようにフィットさせた .ŋ0[mol/m²s], $\kappa[s^{-1}]$, $\tau[s]$, 最終的に SWNT として析出されるモル数 $\eta_0 \tau[mol/m^2]$, このモデルから算出され る最終的な片面の膜の厚さ1_∞[μm]を以下の表にまとめた.

14010. 5.1					
温度	${\eta}_0$	K	τ	${\eta}_0 au$	l_{∞}
825	5.8 × 10 ⁻⁵	8.33 × 10 ⁻³	120	6.96 × 10 ⁻³	1.15
800	1.88×10^{-4}	6.25×10^{-3}	160	3.01×10^{-3}	4.96
775	1.20×10^{-4}	3.92 × 10 ⁻³	255	3.06×10^{-2}	5.05
750	1.05×10^{-4}	2.36×10^{-3}	424	4.45×10^{-2}	7.346

Fig. 3.17 Temperature dependence of growth curve

Fig. 3.18 に反応温度が 750 と 775 のときに合成された垂直配向 SWNT 膜の SEM 像を示す.この像から 800 の時と同様に,均一な SWNT の膜が合成されいることがわかる.また,アモルファスカーボンや MWNT などの副生成物がないと思われるが,より詳細に検証するには TEM の観察が必要になってくる.この像から測定した膜の厚さはそれぞれ 7.8 µm と 6.2 µm であり,これはモデルから推定される膜の厚さよりも厚くなっていることが分かる.

Fig. 3 18 SEM images of SWNT films (a)750 and (b)775

Fig. 3.19 に活性時間 r[s] と温度の関係を, Fig. 3.20 に最終的に析出した SWNT の総モル数 $\eta_0 r[mol/m^2]$ と温度の関係をそれぞれ示す.総モル数が大きければ最終的な膜の厚さも厚くなる ので, 膜厚の目安となる.これらのグラフから,活性時間,総モル数ともに温度が高いほど小さ くなることがわかった.これは,触媒の失活にかかわる化学反応が促進されたためと考えられる.初期の触媒活性 $\eta_0 [mol/m^2s]$ については,温度の違いではっきりとした傾向は見られなかったが, 825 の場合は特に η_0 が小さくなった.これは,高温により触媒が焼結したり,Si との間にシリ サイドと呼ばれる化合物を形成しやすくなり,触媒の活性がちいさくなってしまったためと考え

Fig. 3.19 relation between temperature and catalyst life

Fig. 3.20 relation between temperature and moles of

produced SWNTs

られる.今回の実験では 750 が膜の厚さを厚くする最適温度であったが,これより低温での実験は行なっていないので,より低温での実験を行ない,最適条件を探索する必要性がある.しかし,あまりに低温(700 以下)で反応させると,アモルファスカーボンなどの不純物の生成量が 増えてくると予想される.

3.2.6 モレキュラーシーブを使用した実験

CVD チャンンバー内のリークが大きいと SWNT を垂直配向させるのは難しい.これから,触 媒の失活の主な原因は,酸素原子による触媒金属の酸化失活であるといえる.リークが少ない時 も同様に,触媒金属の失活が酸化失活によるものであると考えると,エタノール中に含まれる酸 素原子が原因であると考えられる.特に,エタノール中に溶けている水分が触媒を酸化させいる のではないかと考えた.本研究で用いたエタノールは予め脱水してあり,水の濃度は 5ppm 以下 に抑えられているが,空気中に触れると容易にエタノールに水が溶解してしまうので,おそらく 実験の行なうときの水の濃度はこれよりも大きくなっていると考えられる.そこで今回の実験で は,エタノールを脱水するためにモレキュラーシーブ(3A 1/16:関東化学株式会社)をエタノー ルに入れた.モレキュラーシーブは結晶性のゼオライトで,結晶中に微細な細孔を持ち大きな吸 着能力を持っている.3.2.5 と同様に,モレキュラーシーブ用いた場合の温度と成長曲線の関係を Fig. 3.21 に示す.このときの η_0 [mol/m²s], κ [s^{-1}], r[s],最終的に SWNT として析出されるモ ル数 $\eta_0 r$ [mol/m²],このモデルから算出される最終的な片面の膜の厚さ1 $_\infty$ [μ m]をTable 3.2 にまと めた.モレキュラーシーブを用いた場合も用いない場合と同様に温度が上がると共に.活性時間 r[s],析出した SWNT の総モル数 $\eta_0 r$ [mol/m²]が小さくなることがわかった.

温度	η_0	К	τ	$\eta_0 au$	l_{∞}
800	7.84 × 10 ⁻⁵	4.01×10^{-3}	244	1.91×10^{-2}	3.16
775	9.72 × 10 ⁻⁵	2.99×10^{-3}	335	3.26×10^{-2}	5.37
750	7.3 × 10 ⁻⁵	1.35×10^{-3}	740	5.40×10^{-2}	8.91

Table. 3.2

3.2.7 エタノール脱水の有無よる違い

モレキュラーシーブを用いてエタノールを脱水した場合と,用いないで脱水しない場合の成長 曲線の一例を示す.成長曲線の変化の仕方に関しては,脱水した場合と脱水していない場合と変 わらないが,成長曲線にモデルをフィットさせると,活性時間に違いが見られた.そこで,Fig. 3.23, Fig. 3.24 に脱水した場合と脱水していない場合の活性時間で[s]とモル数ηので[mol/m²]を比較して みた.エタノールの圧力を10Torrにしたいくつかの実験についてプロットした.活性時間におい ては脱水した場合の方が大きくなる傾向がみられた.これは,モレキュラーシーブによるエタノ ールの脱水により,エタノールに含まれる水分子による触媒の失活が抑えられたといえる.一方,

catalyst life time

Fig. 3.26 relation between temperature and moles of

produced SWNTs

析出した総モル数については,エタノールの脱水による有益な差は見られなかった.つまり,膜の厚さは,脱水した場合と脱水しない場合で違いがみられない.

3.2.8 アレニウスプロット

触媒金属の失活反応における反応速度の温度依存性を調べるため,アレニウスプロットを作成 した.アレニウスの式は以下の式で表せる.

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{3.7}$$

触媒金属の失活反応は一次反応としているので,反応速度定数Kの単位は $[s^{-1}]$ である.同様に頻 度因子Aの単位も $[s^{-1}]$ である.この頻度因子Aは気体中の衝突密度に比例するので,結局エタノ ールの圧力の2乗に比例する. E_a [J/mol]は活性化エネルギー,R[J/mol·T]は気体定数,T [K]は 温度を表す.触媒金属の失活の反応速度は,反応速度定数Kと,活性を有する触媒金属の濃度と, エタノール中に含まれる水分子などの触媒金属を酸化させる物質の濃度で表すことができる.エ タノール圧力は,反応中では一定に保たれているので,エタノール中の触媒金属を酸化させる物 質の濃度も一定であると仮定できる.一方,SWNTが析出される速度つまり η も,まだ酸化され ていない活性を有する触媒金属の濃度に比例すると考える.触媒の失活の反応速度と η も比例す ると見なせるので,反応速度定数Kも κ に比例する.よって,定性的な事について述べる限り, 反応速度定数を κ と見なしても問題はない.

Fig. 3.26 にエタノールを脱水した場合としていない場合のアレニウスプロットを示す.プロットに用いたのは, 3.2.5 と 3.2.6 に用いたものと同じである.このプロットから,触媒の失活反応はアレニウスの式に従うといえる.エタノールを脱水した場合としていない場合を比較すると, 傾きがほとんど変わっていないので,活性化エネルギーは変化していない.一方傾きが変化しな

Fig3.27 Arrhenius plot

いとすると, y 切片の値 ln A はエタノールを脱水していない場合の方が大きくなる.つまり脱水 した場合は A が小さくなるので,エタノールに含まれる水分がモレキュラーシーブにより脱水さ れ,水の濃度が小さくり,水分子と触媒金属の衝突回数が減ったと考えられる.また,エタノー ルを脱水しても触媒の失活が起きているので,モレキュラーシーブによりエタノール中に溶解し た水分子がすべて脱水されたと仮定し場合,触媒金属の失活の原因は,エタノールの分解の際に 炭素原子と共にエタノール分子に含まれる酸素原子が放出され,これが触媒金属を酸化したため と考えられる.

3.2.9 単層カーボンナノチューブ膜生成反応の圧力依存性

Fig. 3.28 に圧力を 1.8Kpa, 1.3kPa(10Torr), 0.6kPa, 0.3kPa と変化させていった時の成長曲線と
 フィッティング曲線を示す.実験は,反応温度をすべて 800 とし,モレキュラーシーブを用い
 てエタノールを脱水して行なった.Table 3 3 にη₀ [mol/m²s], κ[s⁻¹], τ[s], 最終的に SWNT と

Table. 3.3						
圧力	${m \eta}_0$	K	τ	${\eta}_0 au$	l_{∞}	
1.8kPa	2.08×10^{-4}	4.08×10^{-3}	245	5.10×10^{-2}	8.41	
1.3Kpa	1.105×10^{-4}	3.38×10^{-3}	296	3.27×10^{-2}	5.40	
0.6kPa	5.95 × 10 ⁻⁵	2.5×10^{-3}	400	2.38×10^{-2}	3.93	
0.3kPa	4.02×10^{-5}	2.32×10^{-3}	430	1.73 × 10 ⁻	2.85	

Fig. 3.28 Pressure dependence of growth curve

Fig. 3.29 SEM image of SWNT films

して析出されるモル数 $\eta_0 \tau [mol/m^2]$,このモデルから算出される最終的な片面の膜の厚さ $l_\infty [\mu m]$ をまとめた.Fig. 3.28 から,圧力を高くしていくと,吸光度が大きくなることがわかった.Fig. 3.29 に圧力が 1.8kPa の時の SEM 像を示す.圧力を高くしていくと,アモルファスカーボンや MWNT などの副生成物が生成されやすくなり,このようなものが光の吸光度を大きくする可能性 も考えられるが,この SEM 像を見る限りそのようなものは見られず,SWNT の膜の厚さが10 μm

Fig. 3 30 relation between pressure and moles of produced

SWNTs

になっていることがわかる.Fig. 3.30 に,膜の厚さの目安のとなる総モル数 $\eta_0 r [mol/m^2]$ と圧力 $\eta_0 r$ の間には,ほぼ比例の関係があることが分かる.初期活性度 $\eta_0 [mol/m^2s]$ については,圧力 が増すと大きくなる傾向があるので,初期活性はエタノールの拡散に支配されているといえる. 一方,活性時間r[s]については,圧力が増すと小さくなる傾向がある.このことから, $\eta_0 r [mol/m^2]$ を考えると,圧力を大きくしたときは,初期活性の上昇が活性時間の減少よりも支配的になる. さらに圧力を高くしていくと,SWNT 膜の厚さが厚くなると思われるが,先ほども述べたとおり, ある程度圧力を高くしてしまうと,副生成物ができてしまうので,最適な圧力を見つけ出す必要 がある.

3.2.10 吸光度と膜厚の関係(その2)

3.1.5 で吸光度と膜厚についてすでに述べたが,ここでは 3.2 の実験で合成された SWNT 膜に ついて新たに吸光スペクトルと SEM による観察を行なったので,再度吸光度と膜厚との関係につ いて検証してみた.レーザーによる In situ 測定から吸光度を測定することはできるが,より正確 な値を知るためには,吸光分光装置で吸収スペクトルを測定する必要がある.Fig. 3.31 にそれぞ れの実験条件における吸収スペクトルを示す.また,それぞれの試料の SEM 像をFig. 3.32 に示す. さらに,488nm における吸光度と SEM 像から測定される SWNT 膜の厚さをまとめたものを Table 3.4 に示す.

Fig. 3.31 Absorption (a) wavelength (b) energy

Fig. 3.32 SEM image of (a)1.8kPa(b)1.3kPa(c)775 (d)750

Ta	ble.	3.4	

	800 , 1.8kPa	800 , 1.3kPa	775 , 1.3kPa	750 , 1.3kPa		
Absorbance at 488nm	1.476	0.820	0.834	1.233		
Thickness(µ m)	10.04	6.64	6.64	7.72		

Fig. 3.33 Relation between absorbance and film thickness

この表と 3.1.5 で用いたデータと合わせて,新たに吸光度と膜厚の関係のグラフを作り直したもの を Fig. 3.33 に示す.今回加えたデータは Fig. 3.11 で用いたものよりも吸光度が大きくなっている のだが,大きくなっても吸光度と膜厚の関係は Fig. 3.11 と同様に比例していることが分かる.た だし,傾きはおよそ7 であり大きくなっている.

3.2.11 触媒の失活について

触媒金属の失活は,エタノール自身による分解により,エタノール分子に含まれる酸素原子が放出され,これが酸化失活の原因となるとした.この考えはFT-ICRの分析によっても支持される. Fig. 3.34 は,FT-ICRから得られた,Coクラスターにエタノールを反応させた図である.詳しい事は触れないが,エタノール分子から水分子が脱離して,クラスターに吸着していることがわかった(上の図では18のピーク,下の図では19,20のピーク)[34].この水分子も,触媒金属の酸化失活の一因となると考えられる.

エタノール自身の分解により触媒金属が失活しているとすると,初期活性が大きい場合,多くのエタノールが分解されて酸素原子が放出されるので,その分触媒金属は酸化失活されやすいと考えられる.つまり,初期活性 $\eta_0 [mol/m^2s]$ が大きくなると,活性時間 $\tau[s]$ が小さくなるという関係性があると思われる.3.1.9 で述べた圧力依存性の結果からも同様な結果が得られた.SWNT 膜を厚くするには η_0 , τ をそれぞれ大きくすればよいのだが,以上の理由で,炭素源としてエタノールを用いた場合は,ある程度の膜の厚さ(数十ミクロン程度)までしか厚くすることはできない

Fig. 3.34 FT-ICR

であろう.

次に,酸化失活した触媒金属を還元して活性を回復させることを試みる実験を行なってみた. Fig. 3.35 に成長曲線を示す.この実験では,反応を開始してから 30 分後に一旦エタノールを止め て,10 分間真空に引き,その後触媒金属を還元させる目的で 10 分間 Ar/H₂を流して,最後に 10 分間エタノールの流した.予想では,H₂の還元作用により触媒の活性が戻り,また SWNT 膜が成 長していくと考えていたが,実験結果ではわずかに膜の厚さが厚くなる程度にしか活性は戻らな かった.この原因として H_2 の濃度が薄くて還元の効果が小さかったのか H_2 が合成された SWNTs に吸着されてしまった可能性が考えられる.

Fig. 3.34 Recovery of catalyst activity

第4章 結論

4.1 結論

- ・ 垂直配向した SWNT 膜に関して, SEM 像から測定される膜の厚さと吸光度の大きさには 比例の関係があることを見出した
- このことから、レーザーによる光吸収のリアルタイム測定を行い、吸光度の変化を測ることで SWNT 膜の成長曲線を得た.これから成長速度は時間の経過と共に急速に小さくなることがわかった.またリアルタイムの成長曲線を測定できるので1ミクロンほどのオーダーで厚さを制御できると考えられる.
- 成長曲線は初期活性と失活の速度定数の2つのパラメータで表され,温度と圧力に関して 依存していることが分かった.温度に関してはアレニウスの式に従うことが分かった.圧 力に関しては,圧力を高くすると膜の厚さが厚くなり,1.8kPaのときに厚さが10µmになった.
- ・ 触媒の失活の原因としては,エタノールが分解した際,エタノール分子に含まれている酸素原子の放出により触媒が酸化されてしまうためと考えられる

4.2 今後の課題

- 本研究では実験の最適条件までは探索できなかった.これまでの実験結果からある程度までは圧力を高くし,温度を低くすると膜の厚さがさらに厚くなるであろうと予想されるので,検証する必要がある
- 実験結果から,触媒の失活は酸化失活であるという結論に達したが,失活後の触媒金属の
 表面分析などのさらに詳細な分析も必要であると思われる.
- エタノールを炭素源として用いると高純度な SWNT 膜を合成することができるが,膜の厚 さには限度があると述べた.エタノールから放出される酸素原子を効率よく除去するよう な物質を同時に投入し,活性時間を延ばすことができれば,膜の厚さを厚くすることがで きる.

<u>謝辞</u>

丸山研究室にきてから3年が経ってしまいました.ナノテクノロジーに興味があってこの研究 室を選んだわけですが,有数なSWNTの研究者でいらっしゃる丸山先生のもと,研究ができたと いうことはとても幸運でありました.今日まで指導してくださった丸山先生には大変感謝してお ります.

計算があまり得意ではなかったので,実験を選んだわけですが,色々な困難があり,イライラ することも多々あり大変でした.しかし,特に一緒に実験をやっていた方々に助けられてなんと かやり遂げることができました.村上さんには何もわからない私に対して,色々なアドバイスや ら指導をしてくださって感謝しています.実験のことなら何でも知っていて,まさに実験の神様 のような存在でした.村上さんの研究に対する熱意の半分ぐらいあれば,自分の研究もはかどっ ていたことでしょう.エリックさんは日本語が上手ですね.外国人が丸山研に来ると聞いた時は どうなることやらと思いましたが,うまくコミュニケーションとることができました.実験でも 色々と手伝ってもらい感謝しています.三宅君とは同じ基板班として楽しく実験ができましたね. 頭の良さに感心しています.実験系の最古参である千足さんにはラマンやその他もろもろについ て教えてくださってありがとうございます.宮内さんには4年生のときにお世話になりました. あれから,もう2年が経ってしまったのですね.時が経つのは早いものです.島田さんとは付き 合いが短かったのが残念です.そして,西井さん.SEMを使わせていただいたり,昼飯をご馳走 してくださったり,ほんとに感謝しています.いつか,昼飯ぐらい私におごらせて下さい.

渋田さんや塩見さん,山口さんは計算系だったので,あまり接点はなかったのですが実験以外 のことで色々お世話になりました.石川さん,ドクターいっても頑張ってください.大場君,方 浦プロットを頑張ってください.佐藤君,電子レンジを頑張ってください.吉松君,FT大変そう だけど頑張ってください.4年生のみんなは,丸山研に残らずそれぞれ違う道に進むそうですが, そこでも頑張ってください.丸山研のことは忘れずに.井上さん,渡辺さん,初鹿野さん,色々 な面でサポートしてくださってありがとうございました.

最後に,この三年間をいっしょに過ごしてきた五十嵐君と吉永君.本当にお疲れさん.4月からは三人とも社会人になるということで,それぞれの職場でがんばっていきましょう.将来 big な人間になることを期待しています.

参考文献

- [1] S. Iijima, Nature, 352, (1991) 56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihara, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature 363 (1993) 603-605.
- [3] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard ,R. Leek, J. E. Fischerk, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", Nature 388 (1997) 756-758.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim A.G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", Science 273 (1996) 483-487.
- [5] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", Chemical Physics Letters 313 (1999) 91-97.
- [6] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", Chemical Physics Letters 260 (1996) 471.
- [7] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles" Chemical Physics Letters 296 (1998) 195.
- [8] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, "Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons" Chemical Physics Letters 289 (1998) 602.
- [9] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes" Journal of Physical Chemistry. B, 105 (2001) 11424.
- [10] J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, "Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method", Chemical Physics Letters 345 (2001) 11.
- [11] W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco, "Synergism of Co and Mo in the catalytic production of singlewall carbon nanotubes by decomposition of CO" Carbon, 39 (2001) 547.
- [12] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Application", Springer 2001.
- [13] 田中一義 "化学フロンティア カーボンナノチューブ ナノデバイスへの挑戦", 化学同人 2001.
- [14] 齋藤理一郎, 篠原久典 "カーボンナノチューブの基礎と応用", 培風館 2004
- [15] Y.-C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, and X.-C. Zhang, "Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 μm", Applied Physics Letters 81 (2002) 975
- [16] B.Q. wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. ward, "Organized assembly of carbon nanotubes", Nature 416(2002) 495
- [17] Y. J. Yoon, J. C. Bae, H. K. Baik, S. Cho, S. Lee, K. M. Song, N. S. Myung, "Growth control of single and multi-walled carbon nanotubes by thin film catalyst", Chemical Physics Letters 366 (2002) 109
- [18] B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L. G. Bachas, "Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes", Science 303(2004)62
- [19] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, "Water-Assited Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-walled Carbon Nanotubes", Science 306(2004)1362

- [20] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", Chemical. Physics. Letters, 385 (2004) 298.
- [21] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", Chemical. Physics. Letters, 360 (2002) 229.
- [22] J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, H. Dai, "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers", Nature 395 (1998) 878.
- [23] H. Hongo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey, S. Iijima, "Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates", Chemical. Physics. Letters. 361 (2002) 349.
- [24] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo, "Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates", Journal of Catalysis, 225 (2004) 230.
- [25] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター 1988
- [26] 大成 誠之助, "固体スペクトロスコピー", 裳華房 1994.
- [27] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science 275 (1997) 187-191.
- [28] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Trigonal Warping effect of carbon nanotubes", Physics Reviews B 61 (2000) 2981-2990.
- [29] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering", Physical Review Letters 86 (2001) 1118-1121.
- [30] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y Ohtsuka, Y. Achiba, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", Synthetic Metals (1999) 2555-2558.
- [31] 日本電子顕微鏡学会関東支部編,"走査電子顕微鏡の基礎と応用",共立出版株式会社 1983.
- [32] Y. Murakami, S. Chiashi, E. Einarsson and S. Maruyama, "Polarization dependence of resonant Raman scatterings from vertically aligned SWNT films", Physics Review B (2005) in press
- [33] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama, "Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes", Physics Review Letters (2005), in press
- [34] 吉永聡志, "FT-ICR による単層カーボンナノチューブ生成初期反応の考察",修士論文 2005

<u>付録</u>

垂直配向 SWNT 膜の SEM 像

<u>1-66 ページ 完</u>

修士論文

<u>平成 17 年 2月 10 日 提出</u>

36151 枝村 理夫